Ueber die Bildung von Azokörpern

vermittelst

der drei isomeren Diazobenzoësäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen philosophischen Facultät

der

Ludewigs-Universität Giessen

vorgelegt

von

Ernst Wentzel

aus Breslau.

Berlin 1895.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0017

Meiner lieben Mutter

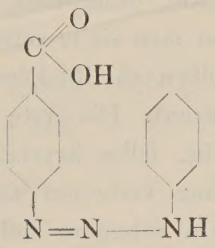
in Dankbarkeit

gewidmet.

Während bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfonsäure auf primäre Amine sofort die Amidoazo-Verbindung entsteht, erhält man bei gleichem Verfahren mit Diazobenzolkarbonsäuren das Zwischenprodukt, die Diazoamidoverbindung. Ein Grund für diese Thatsache ist nicht ersichtlich. Hingegen findet in normaler Weise bei Einwirkung von Diazobenzolkarbonsäuren auf tertiäre und auch auf manche sekundäre Amine gerade so wie auf Phenole die Kuppelung der Azogruppe direkt mit dem Kern statt. Allerdings sind auch bei den sekundären Aminen ebenfalls Schwierigkeiten vorhanden, die nur durch besondere Vorsichtsmaassregeln zu überwinden sind, wie z. B. die Kuppelung von Diazobenzolsulfonsäure mit Methylanilin zeigte.

I.

Darstellung der Diazoamidobenzolparakarbonsäure.



Es wurden 10 g *p*-Amidobenzoësäure mit 5,14 g Natriumnitrit unter Eiskühlung in stark salzsaurer

Lösung diazotiert. Die gelbe Lösung giesst man nach Verlauf von ca. 20 Minuten in eine salzsaure Lösung von 6,8 g Anilin. Setzt man nun Soda bis zur Neutralisation zu, so fällt ein orangefarbener Körper aus, den man absaugt und mit Wasser auswäscht. Er ist löslich in Alkohol, besser in Aceton, in heissem Aceton gut löslich. Aus Eisessig krystallisieren schöne Nadeln. Setzt man zu der Lösung in Eisessig Wasser, so fällt nichts aus; es liegt also die Vermutung eines essigsauren Salzes nahe. Wird die ganze Menge mit Eisessig angesetzt und zum Lösen erhitzt, so tritt unter Gasentwicklung Zersetzung ein. Zur Untersuchung dieses Zersetzungsproduktes wurde heiss filtriert. Aus dem Filtrate krystallisierte nichts. Auf Hinzufügen von nur wenig Wasser fällt eine schmutzig-braune Masse aus. Fällt man ganz mit Wasser und setzt Salzsäure hinzu, so löst sich eine geringe Menge, die man abfiltriert. Das Filtrat lässt sich diazotieren, was auf eine Amidogruppe schliessen lässt. Es dürfte also eine geringe Menge des normalen Amidoazokörpers entstanden sein.

Der orangegelbe Körper, die rohe Diazoamidosäure verbrennt nicht aschenrein. Man reinigt sie infolgedessen, indem man sie in verschiedenen Portionen mit Aceton im Kolben am Rückflusskühler kocht und heiss in Wasser filtriert. Die erste Portion dunkel, die letzten heller gefärbt, fallen krystallinisch. Man saugt ab. Die Verbindung verbrennt nun aschenrein, löst sich in der Hitze in Salzsäure und diese Lösung lässt sich dann diazotieren.

Im Kolbenrückstande fallen auf Zusatz von kohlen-

saurem Ammonium nach längerem Stehen der Lösung Krystallnadeln aus, die sich erhitzt im überschüssigen kohlensauren Ammon unter Entwickelung von Kohlensäure und Ammoniak lösen, beim Erkalten aber nicht wiederkommen.

Die erste, aus Aceton gewonnene, dunkele Portion wurde zur Reinigung nochmals mit Aceton gekocht. Es bildet sich dabei eine dicke Schmiere, da weniger Aceton angewandt war und einzelne Stellen die Temperatur des siedenden Wasserbades bekamen. Die Schmiere ist in kalter Salzsäure unlöslich, in heisser etwas löslich, und diese Lösung lässt sich dann diazotieren. Bei einer erneuten Darstellung des gelben Körpers wurde derselbe, nachdem er abgesaugt war, zunächst mit kaltem Aceton geschüttelt und abfiltriert; die dem Körper beigefügten Verunreinigungen lösen sich dabei. Kocht man nun den Rückstand in Aceton am Rückflusskühler und filtriert heiss in Wasser, so erhält man ein rein hellgelbes Produkt, dass ein einheitliches Aussehen hat und die Zusammensetzung einer Diazoamidobenzolkarbonsäure besitzt.

0,1495 g Säure gaben bei 21,5° und 754,4 mm Druck 23,85 ccm N.

0,2196 g Säure gaben 0,5206 g CO_2 = 0,1419 g C und 0,0918 g H_2O = 0,0102 g H.

	Gefunden	Berechnet
N	17,92	17,42 pCt.
C	64,65	64,73 »
H	4,64	4,54 »

Es wurde eine kleinere Menge mit Alkohol über eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Anfangs schied sich aus Proben unveränderte Substanz aus; allmählich nimmt die Lösung eine tiefbraune Farbe an und auf Abkühlung bleibt alles gelöst. Setzt man zu einer Probe der Lösung Wasser, so fällt ein hellbrauner Körper aus, der sich auf Zusatz von Salzsäure unter Gasentwickelung rot färbt und sich durch salpetrige Säure entfärbt. Durch Kuppelung mit α-Naphtol ist die Diazotierbarkeit bewiesen. Folglich hat sich auch dabei eine merkliche Menge der normalen Amidoazoverbindung gebildet.

Zum Vergleiche werden zwei Proben der Säure, die eine trocken, die andere feucht im siedenden Wasserbade getrennt erhitzt. Während die erstere unverändert bleibt, färbt sich die andere allmählich brauner und es tritt Gasentwickelung auf. Am Glas hat sich über der Flüssigkeit eine kleine Menge schwarzbrauner zersetzter Substanz abgesetzt. Aus der wässerigen gelben Lösung fallen beim Erkalten gelbe Flocken aus, die sich auf Zusatz von Salzsäure unter Gasentwickelung teilweise lösen und rot färben. Salpetrige Säure entfärbt, und durch Kuppelung mit α-Naphtol lässt sich die erfolgte Diazotierung nachweisen.

Lässt man eine Probe der Säure in saurem kohlensaurem Natron gelöst stehen, so krystallisiert das Natriumsalz in gelben Nadeln, die strahlen- und büschelförmig zusammengelagert sind. Trotz längeren Liegenlassens an der Luft ist es in Wasser löslich, also beständig. Es wurden aus demselben die Salze des Cu,

Ba, Ca, Mg, Ag, Co, Ni, Pb dargestellt; sämmtlich ausser dem Mg-Salz schwerlöslich und von krystallinischem Aussehen. Das Kupfer und das Nickelsalz ist in Ammoniak löslich und zwar ersteres mit grünlichbrauner Farbe und letzteres mit gelber. Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, das Ammoniumsalz weniger und dissociiert sich an der Luft in freie Säure und Ammoniak.

Eine Metallbestimmung des Bleisalzes lieferte von angewandten 0,1058 g Bleisalz 0,0464 g $PbSO_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pb	29,95	30,10 pCt.

Umlagerungsversuche.

Um Diazoamidokörper in Amidoazokörper überzuführen, schreibt Kekulé pg. 728 vor: Man überlässt Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin bei gewöhnlicher Temperatur ein oder zwei Tage sich selbst.

Im Anschluss daran löste man 1 g der Diazoamidosäure in Alkohol und setzte salzsaures Anilin hinzu. Es entsteht eine rotbraune Lösung. Nach fünf Tagen dampft man zur Trockne, nimmt mit Ammoniak und Wasser den Rückstand auf und filtriert. Das Filtrat lässt sich diazotieren, hat also eine Amidogruppe.

Man verrührt 2 g der Säure mit 2 g salzsaurem Anilin in 5 g Anilin gelöst und lässt stehen. Die eine Hälfte der Lösung erwärmt man; es fällt ein braunroter Körper, der auf Zusatz von Wasser wieder hell wird. Man filtriert ab. Der Körper ist in Salzsäure vollständig

löslich und lässt sich diazotieren. Das Filtrat desselben wird zur Verjagung des Anilins mit Wasser gekocht, dann mit Ammoniak versetzt und abfiltriert. Aus dem Filtrate lässt sich ebenfalls durch Salzsäure ein Körper ausfällen, der sich diazotieren lässt. — Die andere Hälfte der Lösung wird ca. eine Woche stehen gelassen. Die Lösung verdickt sich und färbt sich schwarzbraun. Nachdem man auf dem Wasserbade erwärmt hat, füllt man die schwarze ölige Masse mit Wasser auf und filtriert, bis die harzigen Produkte zurückbleiben. Durch Salzsäure fällt ein brauner Körper, der, mit Natronlauge behandelt, zu einem krystallinischen Brei gerinnt. Unter dem Mikroskop erkennt man deutlich kleine Blättchen, die aber nicht einheitlicher Natur sind.

Es wurde ein grösserer Posten der Diazoamidosäure mit kalter, verdünnter Salzsäure verrieben und einige Tage stehen gelassen. Unter Stickstoffentwicklung und Geruch nach Phenol färbt sich die ganze Masse tief braunschwarz. Man filtriert ab. Der braunschwarze Körper ist in Alkohol und Eisessig ziemlich löslich, weniger in Aceton und fast garnicht in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

In kohlensaurem Ammon löst er sich unter Entwickelung von Kohlensäure und giebt ein gut krystallisierendes Ammoniumsalz. Mit essigsaurem Natron gekocht, löst er sich unter Entwickelung von Essigsäure. Mit Natronhydrat erhitzt, gerinnt die Säure zu einem krystallinischen Brei. Man kann auf diese Weise ein Natriumsalz darstellen, welchem aber sowohl Soda wie

auch Natriumsalze von organischen anderen Säuren beigemengt sind. Verschiedene Natrium- wie auch Bleibestimmungen differierten um ca. 10 pCt. Natrium resp. Blei, die zuviel gefunden wurden. Trotz verschiedenen Auswaschens und Umkrystallisierens konnte das Natriumsalz und infolgedessen auch die daraus auszufällende Säure nicht rein erhalten werden. — Fällt man aus einer alkalischen Lösung die Säure mit Essigsäure, so fällt sie braun, fällt man hingegen mit Salzsäure, so fällt sie rotbraun. Das stimmt damit überein, dass die Säure eine schwache Base ist, die sich mit Essigsäure nicht zu einem essigsauren Salze verbinden kann, während dies mit der Salzsäure wohl möglich ist. Ebenso erhält man also beim Umlagerungsprozesse mit verdünnter Salzsäure nicht die freie Säure allein, sondern zugleich mit dem salzsauren Salz derselben. Es wurde nun versucht, durch Acetylieren eine Reinigung der Säure zu erzielen. Allein auch hierbei machte man die Beobachtung, dass die Beimengungen der Säure zu fest anhafteten, als dass ein reines Acetylderivat derselben darstellbar gewesen wäre.

Aus dem Filtrat des Umlagerungsproduktes lässt sich mit essigsaurem Natron ein gelber Körper erhalten, der zunächst für die Amidoazosäure gehalten wurde, der sich aber dadurch, dass er sich, wenn er mit essigsaurem Natron erhitzt wurde, vollständig zersetzte, als nicht umgelagerte Diazoamidosäure erwies, die in Gegenwart der Zersetzungsprodukte, welche sich bei dem Umlagerungsprozesse gebildet hatten, in Lösung gegangen war.

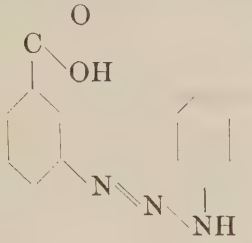
Destilliert man das Filtrat des Umlagerungsproduktes mit Wasserdampf, so erhält man im Destillat ausser Phenol eine in feinen weissen Nädelchen auskrystallisierende Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt wurde. Sie sublimierte etwa von 190° C. an, verändert sich bei 200—210° unter Braunwerden und schmilzt endlich bei 235° C. Da die Vermutung einer *o*- oder *p*-Oxybenzoësäure nahe lag, so wurde sie daraufhin untersucht; die Reaktionen, welche mit ihr angestellt wurden, gaben jedoch negativen Erfolg. Auch eine Metallbestimmung eines Bleisalzes, das aus der Substanz hergestellt wurde, ergab sowohl für die Formel $Pb\left(C_6H_4\begin{matrix}OH\\COO\end{matrix}\right)_2$ als auch $Pb\left(C_6H_4\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right)$ gänzlich unzureichende Resultate.

Das Phenol im Destillat wurde, ausser durch den intensiven Geruch, durch seine Reaktion mit Bromwasser als Tribromphenol nachgewiesen. Der Rückstand im Destillierkolben wurde nun alkalisch gemacht und wieder destilliert. Mit den Wasserdämpfen geht Anilin über, das man durch Bestimmung des Schmelzpunktes des salzsauren Salzes 192° C. als solches nachweist.

Offenbar entstehen also bei diesem Umlagerungsprozesse ausser einer verunreinigten Amidobenzolazobenzoësäure noch verschiedene Basen und Phenole, jedenfalls Anilin und Phenol.

II.

Darstellung der Diazoamidobenzolmetakarbonsäure.



Es wurden 10 g *m*-Amidobenzoësäure in stark salzsaurer Lösung mit 5,14 g Natriumnitrit diazotiert. Nach ca. 20 Minuten wird die schwach gelbe Lösung in eine salzsaure Lösung von 6,8 g Anilin gegossen. Auf Zusatz von Soda bis zur Neutralisation fällt die Säure als ein orangefarbener Körper aus, der abgesaugt, ausgewaschen und auf analoge Art, wie die entsprechende *p*-Verbindung gereinigt wird. Ueberhaupt gleichen sich diese beiden Säuren sehr stark in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und in ihren Salzen. Eine Metallbestimmung des Natriumsalzes ergab von angewandten 0,1760 g Salz 0,0478 g Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na	8,80	8,76 pCt.

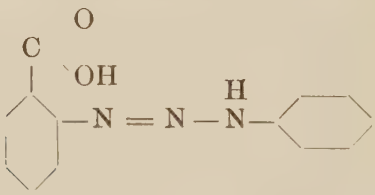
Eine Elementaranalyse ergab von 0,2078 g Säure 0,4920 g CO_2 und 0,0884 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	64,60	64,73 pCt.
H	4,72	4,54 »

Auch bezüglich des Versuches, die *m*-Säure in die isomere Amidoazosäure überzuführen, muss dasselbe wie bei der *p*-Säure gesagt werden. Beim Verreiben der Diazoamidosäure mit kalter verdünnter Salzsäure traten dieselben Erscheinungen auf. Tiefe Braunfärbung, Stickstoffentwickelung und Geruch nach Phenol. Das Endprodukt ist ebenfalls das verunreinigte salzsaure Salz der Amidoazosäure, welches bei dem Versuch der Reinigung mit Alkohol eine dicke Schmiere liefert. Es lassen sich in gleichem Maasse krystallisierende Alkalisalze darstellen, welche aber keine stimmenden Analysen ergeben, und aus denen man auch die Säure selbst nicht rein erhalten kann.

III.

Darstellung der Diazoamidobenzolorthokarbonsäure.



Es wurden 10 g *o*-Amidobenzoësäure in stark salzsaurer Lösung mit 5,14 g Natriumnitrit diazotiert. Nach ca. 20 Minuten giesst man die schwachgelbe Lösung in eine salzsaure Lösung von 6,8 g Anilin. Durch Neutralisation mit Soda fällt die Säure als ein gelbbrauner Körper aus unter durchdringendem Geruch nach Isonitrilen. Man saugt ab. Die Säure löst sich in Aceton wenig, ebenso in Benzol und Aether. Aus Alkohol erhält man sie in schönen gelben Nadeln krystallisierend.

Sie löst sich in Soda und fällt auf Zusatz von Essigsäure krystallinisch aus. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 202° C. Erhitzt man sehr langsam, so färbt sie sich unter Wasserabgabe immer dunkler. Die Säure ist sehr hygroskopisch. Wirft man ein paar Flitter in heisses Wasser, so lösen sie sich sofort; kocht man, so tritt jedoch Zersetzung ein unter Aufschäumen, und es fällt ein brauner, fein verteilter Niederschlag, der durch das Filter hindurchgeht. Ein durch Kochen mit Sodalösung dargestelltes Natriumsalz krystallisiert in schönen hellgelben und glänzenden Nädelchen. Erhitzt man das Natriumsalz längere Zeit auf 120°, so färbt es sich unter Wasserabgabe dunkler und nimmt seine frühere Farbe auch bei längerem Stehen an feuchter Luft nicht an. Es wurden dieselben Salze wie bei der *p*-Verbindung dargestellt, die aber alle schwer resp. unlöslich in Wasser sind. Das Silbersalz ist schön citronengelb gefärbt. Eine Metallbestimmung wurde sowohl vom Natrium- wie vom Silbersalz vorgenommen.

0,1975 g Natriumsalz gaben 0,0530 Na_2SO_4.
0,1911 g Silbersalz gaben 0,0785 AgCl.

	Gefunden	Berechnet
Na	8,71	8,76 pCt.
Ag	30,93	31,00 »

Da sich die Säure selbst wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft und der daraus resultierenden Unmöglichkeit, sie auf ein constantes Gewicht zu trocknen, nicht für die Elementaranalyse eignet, wurde dieselbe vom Silbersalze vorgenommen.

0,2550g Silbersalz gaben 0,4184g CO_2 u. 0,0693g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	44,75	44,81 pCt.
H	3,02	2,88 »

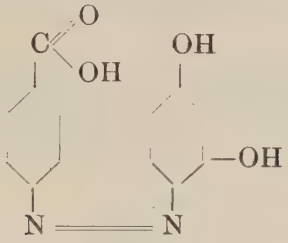
Für den Umlagerungsversuch wurde 1 g der Diazoamidosäure mit Salzsäure verrührt und einige Tage stehen gelassen. Die Säure färbt sich rötlich und es tritt Geruch nach Phenol unter Stickstoffentwickelung auf. Man filtriert ab. Der Rückstand lässt sich in Alkohol lösen; auf Zusatz von Salzsäure fällt nichts aus. Setzt man nun Wasser zu, so fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der nach Zusatz von Natriumnitrit nicht mit *R*-Salz kuppelt, sich also nicht diazotiert hat, infolgedessen keine Amidogruppe aufweist.

Es wurden 3 g der Diazoamidosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert. Aus der klaren Lösung wird das Zinn mit Ammoniak im Ueberschuss ausgefällt und abfiltriert. Destilliert man nun das Filtrat mit Wasserdampf, so geht mit den Dämpfen Anilin über, welches man in salzsaures Anilin überführt und als solches durch seinen Schmelzpunkt 192° C. nachweist. Hydrazin hingegen ist nicht nachweisbar, da Fehling'sche Lösung nicht reduziert wird. Der Kolbenrückstand wird filtriert und das Filtat mit Essigsäure angesäuert. Bei längerem Stehen krystallisiert neben Salmiak ein organischer Körper in schönen, gelblichen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben wurde bestimmt und war bei 142° C., würde also auf *o*-Amidobenzoësäure hinweisen. Eine Hydrazinbenzoësäure konnte nicht nachgewiesen werden, da Fehling'sche Lösung nicht reduziert wurde.

Es wurden 3 g der *o*-Diazoamidosäure mit Zink und Kalilauge reduziert. Nachdem das Zink abfiltriert ist, wird das Filtrat mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat kann man Phenylhydrazin durch Fehling'sche Lösung nachweisen, die bereits in der Kälte reduziert wird.

IV.

Darstellung der *m*-Dioxybenzolazobenzol-*p*-karbonsäure.



Es wurden 5 g *p*-Amidobenzoësäure in salzsaurer Lösung mit 2,57 g Natriumnitrit diazotiert. Nach ca. 20 Minuten wird die helle Lösung in 4,01 g Resorcin in Natronlauge gelöst eingetragen, wobei soviel Natronlauge hinzugegeben wird, dass die Lösung stets alkalisch bleibt. Ehe noch alles eingetragen ist, fällt bereits ein voluminöser roter Niederschlag aus. Man filtriert durch ein weites Faltenfilter und wäscht gut aus. In Alkohol ist er ziemlich leicht löslich. Mit Ammoniak behandelt, giebt er ein gut krystallisierendes Ammoniumsalz. Man löst daher zur Darstellung desselben die Säure in möglichst wenig verdünntem Ammoniak und filtriert heiss. Beim Erkalten scheidet sich jedoch sehr wenig aus, und es tritt tiefe Braunfärbung ein. Ein Versuch, aus dieser

Lösung durch Salzsäure die Säure wieder auszufällen, scheitert. Offenbar ist durch das Kochen mit Ammoniak im Resorcinreste eine Veränderung eingetreten. Die Säure hat keinen Schmelzpunkt. Bei langsamem Erhitzen auf ca. 200° tritt Verkohlung ein. Erhitzt man schnell, so schmilzt die Säure unter Verkohlung bei hoher Temperatur.

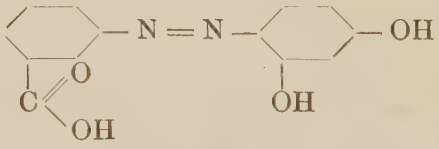
Um einen schädlichen Einfluss des Ammoniaks zu vermeiden, löst man die Säure in kohlensaurem Ammonium und lässt verdunsten. Dabei fällt jedoch die freie Säure unter Abgabe des Ammoniaks wieder aus. Es wurden aus der ammoniakalischen Lösung verschiedene Salze der Schwermetalle und der alkalischen Erden dargestellt, die alle orangebraunes Aussehen haben und mehr oder weniger schwer löslich sind.

Eine Elementaranalyse ergab von 0,1880 g Säure 0,4149 g CO_2 und 0,0734 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	60,16	60,20 pCt.
H	4,33	4,25 »

V.

Darstellung der *m*-Dioxybenzolazobenzol-*m*-karbonsäure.



10 g *m*-Amidobenzoësäure wurden in stark salzsaurer Lösung mit 5,14 Natriumnitrit diazotiert, die

gelbe Lösung nach 20 Minuten ca. in 8,02 g Resorcin in alkalischer Lösung eingegossen. Bevor noch alles eingetragen ist, fällt ein roter gelatinöser Körper aus, der abfiltriert wird. Es treffen bei ihm dieselben Eigenschaften zu, die schon bei der isomeren *p*-Verbindung bemerkt wurden. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, und ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Aceton.

Eine Elementaranalyse ergab von 0,2148 g Säure 0,4732 g CO_2 und 0,0887 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	60,08	60,20 pCt.
H	4,51	4,25 »

VI.

Darstellung der Phenyl-*p*-amidobenzolazobenzol-*p*-karbonsäure.

In eine gut gekühlte alkoholische Lösung von salzsaurem 6,17 g Diphenylamin wird die berechnete Menge *p*-Diazobenzoësäure unter gutem Umschütteln eingetragen. Ehe noch alles eingetragen ist, scheidet sich die Säure als ein braunroter Körper aus, der durch Auffüllen von Wasser ganz gefällt wird. Die Säure ist löslich in Alkohol und lässt sich aus demselben durch Umkrystallisation reinigen. Die kleinen hellbraunen und glänzenden Nädelchen schmelzen bei 244° C.

Kocht man mit Soda und filtriert heiss, so krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz in schönen, goldgelben Nädelchen aus.

0,2020 g Natriumsalz gaben 0,0413 g Na_2SO_4.

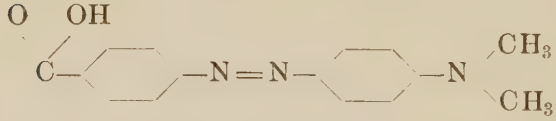
	Gefunden	Berechnet
Na	6,63	6,79 pCt.

0,1950 g Säure gaben 0,5128 g CO_2 u. 0,0750 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	71,69	71,88 pCt.
H	4,26	4,74 »

VII.

Darstellung der Dimethyl-*p*-amidobenzolazobenzol-*p*-karbonsäure.



In eine salzsaure Lösung von 4,65 g Dimethylanilin wird die berechnete Menge *p*-Diazobenzoësäure eingetragen. Durch Neutralisation fällt man die Säure als einen hellroten Körper aus. Er ist schwer löslich in Aether, Aceton, Alkohol, Benzol; ziemlich leicht in Eisessig. Kocht man mit Soda und filtriert heiss, so krystallisiert beim Erkalten das Natriumsalz in sehr schönen, roten, glänzenden Blättchen aus. Die übrigen Salze der Säure sind mehr oder weniger rot gefärbt und ziemlich schwer löslich in Wasser. Das salzsaure Salz ist violett-rot gefärbt und zersetzt sich wieder auf Zusatz von Wasser. Das Natriumsalz, welches mit

3 Molekülen Wasser krystallisiert, giebt, bereits über Schwefelsäure getrocknet, einen Teil seines Krystallwassers ab, während es sich gleichzeitig dunkel färbt.

0,1910 g Natriumsalz gaben 0,0452 g Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet
Na	7,67	7,91 pCt.

0,2085 g Silbersalz gaben 0,3653 g CO_2 und 0,0691 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet
C	47,77	47,86 pCt.
H	3,68	3,73 »

Zum Schlusse seien noch einmal die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen betrachtet. Durch Kuppelung von Anilin mit den drei isomeren Diazobenzoësäuren erhielt man die drei Diazoamidobenzoësäuren, die umzulagern nicht gelang, ein Verhalten, wofür ein Beispiel mir gelegentlich schon früher aufstiess, als ich versuchte, durch Kuppelung von *o*-Anisidin mit Diazobenzolchlorid vermittelst der entstehenden Diazoamidoverbindung zu der betreffenden Amidoazoverbindung zu gelangen. Hingegen verläuft die Reaktion glatt bei Einwirkung der Diazobenzoësäuren auf Resorcin, wie auf Diphenylamin und auf Dimethylanilin. Es ist damit bewiesen, dass das abnorme Verhalten lediglich von der Amidogruppe der primären Amine herrührt. Es scheint auch der mehr oder minder ausgesprochene basische

Charakter bei sekundären Aminen von wesentlichem Einflusse zu sein, da bei dem wenig basischen Diphenylamin die Kuppelung ohne weitère Schwierigkeiten zustande kommt, während bei dem stark basischen Monomethylanilin ganz bestimmte Vorsichtsmaassregeln zu beobachten sind, damit die Reaktion in gewünschter Weise vor sich geht.

Curriculum vitae.

Verfasser vorstehender Arbeit, Paul, Otto, Heinrich, Ernst Wentzel, evangelischer Confession, Sohn des verstorbenen Geh. Ober-Justizrats Ferdinand Wentzel, wurde am 3. August 1867 zu Breslau geboren. In Berlin besuchte er das Kgl. Friedrich-Wilhelms-Gymnasium, von Ostern 1886 ab das Bugenhagensche Gymnasium zu Treptow a/R., welches er Michaelis 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess. In Berlin, Charlottenburg, Tübingen und Giessen widmete er sich darauf dem Studium der Chemie.

Seine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: v. Hofmann †, Gabriel (Berlin), v. Rüdorff, Weber † (Charlottenburg), v. Meyer †, Seubert, Lellmann †, Hüfner, Braun, Branco, Vöchting, Zimmermann (Tübingen), Lellmann †, Elbs, Naumann, Himstedt, Streng, Schlamp, Dannenberg (Giessen).

Gern ergreift der Verfasser die Gelegenheit, seinen verehrten Lehrern auch an dieser Stelle seinen herzlichsten Dank auszusprechen.